

不同质量酱香型白酒的挥发性物质差异分析

张晓婕, 邱树毅, 王晓丹, 曾庆军, 何欢, 周鸿翔*

(贵州大学酿酒与食品工程学院 贵阳 550025)

摘要 采用 GC 及 GC/MS 分析某酒企的 5 种质量的 100 个酱香型白酒酒样中的挥发性物质, 结合香气活性值和化学计量学方法构建鉴别模型, 找出关键差异物质。结果表明: 采用直接进样法共检出 29 种挥发性物质, 其中 21 种物质对酱香型白酒香气形成有贡献。聚类热图显示: 不同质量酒样中各挥发性物质含量的差异以及聚类过程。采用主成分分析构建鉴别模型, 与聚类热图分析结果一致; 采用偏最小二乘-判别分析确定 5 种质量酒样中的 12 个关键差异物质, 即 2-甲基丁酸乙酯、棕榈酸乙酯、正丁醇、正丙醇、1,2-丙二醇、异戊酸、异丁酸、乙缩醛、乙醛、糠醛、糠醇、苯乙醇。将来自另外 3 个酒企的不同级别酱香型白酒定量分析结果代入构建的鉴别模型, 可以实现有效区分。

关键词 酱香型白酒; 气相色谱; 化学计量学; 差异分析; 鉴别模型

文章编号 1009-7848(2022)10-0340-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.10.036

中国白酒以粮谷为原料, 大曲为糖化发酵剂, 由白酒酿造用微生物固态发酵, 经蒸馏、贮存、勾调而成, 是一种著名的蒸馏酒, 已有 2000 多年的历史^[1-2]。酱香型白酒是中国传统白酒基本风味之一, 独特的自然环境和工艺条件铸就了“酱香突出, 优雅细腻, 酒体醇厚, 空杯留香, 回味悠长”的风味特征, 在中国白酒中位据重要地位。酱香白酒的风味复杂, 风味物质是内源性的, 受原料、酒曲、生产过程、环境等因素的影响^[3-4]。不同企业、不同工艺、不同年份等的酱香型白酒之间的风味及香气差异较大, 导致市场上酱香型白酒的品质参差不齐。白酒鉴别主要是采用感官品评, 通过专业人员对白酒的形、色、香、味进行综合评价^[5]。感官品评结果可作为确定白酒质量等级、鉴别假冒伪劣白酒的重要依据, 还可以通过品评了解酒质存在的缺点, 并对其加以改进, 以提高白酒的品质。感官品评存在很大的局限性, 其评价结果基于品评人员主观的判断, 受个体因素影响较大, 同时也难以量化品评结果, 只能获得一些描述性的结论^[6-7]。到目前为止, 感官品评仍是白酒香型、质量等鉴别的重要手段, 还没有被任何仪器分析方法所替代。

利用仪器检测能辅助解决一些人工品评中产生的问题。结合感官品评和仪器分析对白酒进行鉴别, 有利于提高鉴别准确率和标准化。目前, 研究人员主要是利用气相色谱法对白酒风味物质进行分析, 能检测出酒中大量挥发性物质, 通过定性、定量结果及香气活性值(Odor active values, OAV)可以确定白酒骨架成分及重要风味物质^[8-9], 由于仪器分析结果数据量大, 且有很多与鉴别不相关的信息, 因此不能直接用于白酒鉴别, 需利用化学计量学方法对其中有用信息进行提取。

聚类分析、主成分分析(Principal component analysis, PCA)和偏最小二乘-判别分析(Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)被应用于白酒不同轮次研究^[10]、香型判别^[11]、年份识别^[12]、产地鉴定^[13]等方面。钱冲等^[14]使用 GC-MS 直接进样, 对浓香、清香、酱香、芝麻香和特香型白酒进行检测, 并进行聚类分析和主成分分析, 依据香型分为 5 类, 说明聚类分析和主成分分析能区分不同香型的白酒。唐平等^[15]对赤水河流域 5 个地区的酱香型白酒的挥发性物质进行分析, 利用 PLS-DA 模型将酒样明显区分为 3 类, 并用变量重要性因子及层次聚类分析筛选出 20 种对地区区分有重要贡献的物质, 为不同地区酱香白酒的鉴别提供了理论支撑。

白酒质量与生产工艺、贮存年份等均相关, 然而, 针对不同质量酱香型白酒目前主要的鉴别方法仍是以感官评价为主。本文采用气相色谱法对

收稿日期: 2021-10-07

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2018]5251, 黔科合支撑[2019]2369号)

作者简介: 张晓婕(1997—), 女, 硕士生

通信作者: 周鸿翔 E-mail: zhou-hx@163.com

同一产区不同质量的酱香型白酒中挥发性物质进行定性、定量分析,通过OAV分析确定香气贡献物质,用聚类热图直观表达酒样中挥发性物质的差异并对酒样进行聚类。采用主成分分析构建鉴别模型,偏最小二乘-判别分析找出不同质量酒样之间的关键差异物质,为不同质量酱香型白酒鉴别提供量化依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酒样:酒样由贵州仁怀某企业提供,均为市场采购的不同质量基酒勾兑的成品酒,总计100个样品,均为53%vol酱香型白酒。将酒样按质量分为5类,其中,特级酒样12个,一级酒样8个,二级酒样11个,三级酒样17个,四级酒样52个。鉴别模型验证酒样由3个企业提供,每组酒样均包含高端、中端、低端3个级别。所有酒样均在室温下密封且避光贮存。

试剂:无水乙醇(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;标准品:乙酸乙酯、丙酸乙酯、异丁酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、棕榈酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、正丁醇、辛醇、1,2-丙二醇、乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、己酸、乙缩醛、乙偶姻、2,3,5,6-四甲基吡嗪、糠醇、糠醛、苯乙酸乙酯、苯乙醇,乙酸戊酯(IS1)、叔戊醇(IS2)、2-乙基丁酸(IS3),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙醛,美国Sigma-Aldrich公司;2-甲基丁酸乙酯,上海贤鼎生物科技有限公司九鼎化学;异戊醇,上海易恩化学技术有限公司罗恩试剂,以上标准品均为色谱纯且纯度 $\geq 97.0\%$ 。

1.2 仪器与设备

7890A气相色谱仪、7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技有限公司;PAL多功能自动进样器,瑞士斯特分析仪器有限公司;CP214电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 白酒挥发性物质的检测

1.3.1.1 酒样预处理 取适量酒样过0.22 μm 有机滤膜,吸取990 μL 过膜后的酒样于2 mL气相进样瓶中,加入10 μL 混合内标溶液(叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基丁酸,体积分数1%),加盖密封,

备用、待测。所有酒样重复3次。

1.3.1.2 GC-MS测定 GC条件:SH-Rtx-Wax色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ,SHIMADZU 221-75893-30);载气为高纯氦气(99.999%),流速1.00 mL/min;进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;分流进样,分流比30:1;溶剂延迟2 min;升温程序:初始温度30 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至180 $^{\circ}\text{C}$,再以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至210 $^{\circ}\text{C}$,保持8 min。

MS条件:电子轰击离子源;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;电离能量70 eV;全扫描(Scan)模式。

1.3.1.3 GC测定 SH-Rtx-Wax色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ,SHIMADZU 221-75893-30);载气为高纯氮气(99.999%);进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;分流进样,分流比30:1;检测器温度250 $^{\circ}\text{C}$;氢气流量30 mL/min,空气流量300 mL/min,尾吹气流量30 mL/min;升温程序:初始温度30 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至180 $^{\circ}\text{C}$,再以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至210 $^{\circ}\text{C}$,保持8 min。

1.3.2 挥发性物质的定性及定量 定性方法:结合NIST11谱库检索及标准品,对照两种方法对酒样中各挥发性物质进行定性。

定量方法:以待测物与内标物的含量比为横坐标,峰面积比为纵坐标,建立各挥发性物质的标准曲线,采用内标法定量酒样中各物质含量。所有酒样重复3次。

1.3.3 OAV计算 根据定量结果结合阈值(Odor threshold, OT)计算各挥发性物质OAV值,计算公式:

$$\text{OAV} = \frac{c \times 1000}{\text{OT}} \quad (1)$$

式中, c ——各挥发性物质质量浓度(mg/L);OT——各挥发性物质阈值($\mu\text{g}/\text{L}$),参考文献[3]和[16]获得。

将OAV值分为 $\text{OAV} < 1$, $1 \leq \text{OAV} < 10$, $10 \leq \text{OAV} < 100$, $\text{OAV} \geq 100$ 4个范围。 $\text{OAV} \geq 1$,该物质对白酒香气形成有贡献,且OAV值越大贡献越大。 $1 \leq \text{OAV} < 10$ 的物质对白酒香气有一定贡献, $10 \leq \text{OAV} < 100$ 的物质有较大贡献, $\text{OAV} \geq 100$ 的物质有明显贡献。

1.3.4 鉴别模型验证 选取3组不同级别的酒

样,在 1.3.1.1 节条件下对酒样进行预处理,在 1.3.1.3 节 GC 条件下直接进样对各酒样中挥发性物质进行定量。利用标准化后的定量结果进行主成分综合得分的计算和排名,以对所构建的鉴别模型进行验证。所有酒样重复 3 次。

1.4 数据处理

用 Origin 2018 软件对数据进行归一化处理;用 Heatmap Illustrator 软件绘制聚类热图;用 SIMCA 13.0 软件进行主成分分析、偏最小二乘-判别分析及变量权重重要性排序分析;用 SPSS 26.0 软件进行主成分分析及单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 不同质量酒样的挥发性物质

通过对比 GC-MS 直接进样分析所得总离子流图与 NIST11 质谱库中的化合物,以及 GC 分析所得色谱图与标准品的色谱图保留时间,对酒样中各挥发性物质进行定性。在所有酒样中共检出 29 种挥发性物质,包括 9 种酯类,6 种醇类,6 种酸类,3 种醛酮类,1 种吡嗪类,2 种呋喃类及 2 种芳香族化合物。不是所有挥发性物质都对白酒香气产生有贡献,OAV 是建立在准确定量结果的基础上,用于表征挥发性物质在食品中香气贡献大小的量^[17]。一般认为 $OAV \geq 1$ 的物质对白酒香气有贡献。由表 1 可知,乙酸乙酯、丙酸乙酯、异丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、正丙醇、正丁醇、乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、己酸、乙醛、乙缩醛、乙偶姻、糠醛、苯乙酸乙酯 21 个物质对酱香白酒香气形成有贡献,其中丁酸乙酯、戊酸乙酯、乙醛、乙缩醛、乙偶姻的 $OAV \geq 100$,是酱香白酒的重要香气化合物。

酯类是白酒发酵过程中各种酶的催化作用下酸类与醇类酯化形成的一类物质,种类及含量丰富,具有芳香气味,是白酒中的重要香气化合物,在各种香型中占 35%到 70%^[10,18]。由表 1 可看出,酯类 OAV 均大于 1,不同质量酒样中 OAV 变化不大,说明酯类是酱香白酒香气的主要来源,而不是造成质量差异的主要物质。其中,丁酸乙酯和戊酸乙酯的含量不高,其 OAV 值均大于 100,且随着质量的提升,其 OAV 值呈上升趋势,说明其

对酱香白酒香气的形成有明显贡献。Niu 等^[19]从茅台酒中提取分析 31 种酯类,发现乙酸乙酯和乳酸乙酯是含量最高的两种酯类,然而其 OAV 值较低,己酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯等在茅台酒中具有较高的香气强度,与本研究结果相似。

醇类和酸类是酯类的前驱物质,醇类是白酒醇甜和助香剂的主要来源^[20]。由定量结果可知,这两类物质的阈值较高,OAV 整体不高,且 $OAV \geq 10$ 的只有异丁酸和丁酸。白酒中绝大部分酸类是挥发性有机酸,以乙酸为主,酸类 OAV 均大于 1,说明酸类在酱香白酒香气形成中发挥重要作用,其对白酒风味的贡献侧重于口感^[21]。同时,酸类物质也是白酒后味的重要组分,对后味贡献较大^[22]。不同质量酒样中醇类和酸类物质的 OAV 值变化不明显,只有正丙醇、正丁醇、丙酸、异戊酸存在一定差异,可能是差异贡献物质。

醛酮类物质主要由发酵过程中微生物代谢及陈酿过程中醇类氧化、酮酸脱羧等产生^[23]。由于含量较高且阈值较低,因此对酱香型白酒整体香气形成具有明显贡献,且其 OAV 值在不同质量酒样中变化较大,基本上随质量等级的升高,其 OAV 值呈上升趋势,尤其是乙醛和乙缩醛。乙缩醛是由乙醛与乙醇缩合而成,其 OAV 值 > 1000 ,赋予白酒清香柔和感^[20]。

吡嗪类赋予白酒坚果味和焙烤香气,在白酒中含量极低,而对其它香气物质有明显的烘托叠加作用^[23-24]。呋喃类由高温下碳水化合物分解及美拉德反应产生^[25],酱香型白酒中含量明显高于其它香型,尤其是糠醛,在一定条件下会生成糠醇;芳香族化合物主要由微生物发酵原料或制曲过程中的中间产物在发酵过程中相互转化而成^[26],赋予白酒花香及果香。由表 1 可知,这 3 类物质含量及 OAV 均较低,且基本上不随质量的改变而变化,说明其对整体香气形成及差异形成均无明显贡献,然而有利于促进其它物质对香气的贡献程度。

不同质量酒样中挥发性物质的含量及比例也不同。由表 2 可知,随着酒样质量的提升,醇类、醛酮类、呋喃类物质以及挥发性物质的总量均呈上升趋势,可能是由于质量较差的白酒中一些含量较低的挥发性物质未被检出,如异丁酸乙酯、2-甲

基丁酸乙酯、1,2-丙二醇、异戊酸、糠醇、苯乙酸乙酯等, 这些物质有可能是导致低质量酒样与其它酒样风味差异的原因之一。由表 3 可知, 各类挥发性物质与总量之比也随质量的改变而发生变化, 其中酯类与酸类化合物含量占挥发性物质总量的比例随质量的提升呈下降趋势, 而醇类和醛酮类

相反。

不同质量酒样中一些挥发性物质的 OAV 存在差异, 可作为鉴别不同质量白酒的差异贡献物质, 主要包括 2-甲基丁酸乙酯、正丙醇、正丁醇、丙酸、异戊酸、乙偶姻、糠醛、苯乙酸乙酯。

表 1 不同质量酒样挥发性物质的定性、定量分析及 OAVs

Table 1 Qualitative and quantitative analysis and OAVs of volatile components in samples of different quality

挥发性物质	保留时间/ min	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	OAV 范围	不同质量酒样各物质 OAV				
					四级	三级	二级	一级	特级
酯类									
乙酸乙酯	3.14	1 022.36–1 697.25	32 551.6 ^[16]	31.41–52.14	41.97	40.71	41.55	45.29	43.35
丙酸乙酯	4.471	0.00–102.20	19 019.33 ^[16]	0.00–5.37	2.07	2.08	2.28	2.32	2.74
异丁酸乙酯	4.653	0.00–8.93	57.47 ^[16]	0.00–155.39	49.13	54.73	53.93	75.63	81.03
丁酸乙酯	6.328	7.40–129.24	81.5 ^[16]	90.80–1 585.77	340.90	484.84	462.80	452.01	566.13
2-甲基丁酸乙酯	6.806	0.00–1.52		0.00–84.44	5.37	6.50	9.85	17.64	20.51
戊酸乙酯	9.446	0.87–15.70	26.78 ^[16]	32.49–586.26	144.18	144.99	168.07	130.04	117.47
己酸乙酯	13.429	0.88–8.93	55.33 ^[16]	15.90–161.40	49.72	53.37	49.39	62.15	66.10
乳酸乙酯	18.02	278.85–872.90	128 083.8 ^[16]	2.18–6.82	4.84	4.99	4.80	4.62	5.18
棕榈酸乙酯	51.048	6.66–105.31	–	–	–	–	–	–	–
醇类									
仲丁醇	6.13	4.48–78.61	50 000 ^[3]	0.09–1.57	0.50	0.65	0.52	0.71	0.62
正丙醇	6.552	43.93–853.09	53 952.63 ^[16]	0.81–15.81	6.71	7.14	8.67	9.72	12.00
正丁醇	10.312	3.22–49.47	2 733.35 ^[16]	1.18–18.10	4.65	8.70	6.90	9.69	10.64
异戊醇	12.66	4.80–111.84	179 190.83 ^[16]	0.03–0.62	0.31	0.31	0.30	0.35	0.33
辛醇	27.355	0.00–0.23	1 100 ^[3]	0.00–0.21	0.04	0.06	0.06	0.08	0.05
1,2-丙二醇	27.877	0.00–5.74	–	–	–	–	–	–	–
酸类									
乙酸	22.059	893.86–1 680.74	160 000 ^[3]	5.59–10.50	8.55	8.30	8.64	8.86	8.68
丙酸	25.732	4.99–48.63	18 100 ^[3]	0.28–2.69	1.12	1.01	0.92	1.17	1.03
异丁酸	26.97	0.79–4.30	126 ^[3]	6.27–34.13	13.66	15.56	17.69	20.78	23.12
丁酸	29.2	5.43–55.41	964.64 ^[16]	5.63–57.44	21.53	23.27	21.33	20.90	18.06
异戊酸	30.815	0.00–3.35	1 045.47 ^[16]	0.00–3.20	0.97	1.21	1.38	1.70	1.98
己酸	37.079	1.83–30.84	2 517.16 ^[16]	0.73–12.25	2.88	2.92	2.65	3.01	2.32
醛酮类									
乙醛	1.779	21.49–602.04	500 ^[3]	42.98–1 204.08	388.54	482.71	570.16	660.81	802.47
乙缩醛	3.212	20.58–342.72	69 ^[3]	298.26–4 966.96	1 609.39	1 990.32	2 301.65	2 607.75	3 286.53
乙偶姻	15.244	7.76–48.72	259 ^[3]	29.96–188.11	101.67	95.49	110.91	114.35	133.65
吡嗪类									
2,3,5,6-四甲基	22.978	0.64–5.29	80 073.16 ^[16]	0.01–0.07	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
吡嗪									
咪喃类									
糠醛	22.645	11.39–69.59	44 029.73 ^[16]	0.26–1.58	0.41	0.47	0.59	0.65	1.03

(续表 1)

挥发性物质	保留时间/ min	含量范围/mg·L ⁻¹	阈值/μg·L ⁻¹	OAV 范围	不同质量酒样各物质 OAV				
					四级	三级	二级	一级	特级
糠醇	30.527	0.00-3.29	2 000 ^[3]	0.00-1.65	0.46	0.57	0.46	0.72	0.87
芳香族									
苯乙酸乙酯	34.807	0.00-11.46	406.83 ^[16]	0.00-28.17	1.74	1.82	0.80	0.84	1.12
苯乙醇	38.957	0.14-1.74	28 922.73 ^[16]	0.00-0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04

注：“-”表示未找到阈值，无法计算其 OAV。

表 2 不同质量酒样中各类挥发性物质含量及总量(mg/L)

Table 2 Content and total amount of volatile components in samples of different quality(mg/L)

	酯类	酸类	醇类	醛酮类	吡嗪类	呋喃类	芳香族	总量
四级	2 090.09	1 413.19	459.43	330.33	1.90	18.18	1.36	4 314.49
三级	2 084.26	1 379.27	500.02	403.42	1.63	21.79	1.47	4 391.86
二级	2 095.50	1 430.72	569.55	472.62	1.49	26.92	1.13	4 597.92
一级	2 190.07	1 471.13	651.97	539.96	2.29	29.92	1.25	4 886.58
特级	2 233.82	1 435.08	770.13	662.62	2.30	46.97	1.57	5 152.48

表 3 不同质量酒样中各类挥发性物质含量与总量之比

Table 3 The ratio of content to total amount of volatile components in samples of different quality

	酯类/总量	酸类/总量	醇类/总量	醛酮类/总量	吡嗪类/总量	呋喃类/总量	芳香族/总量
四级	0.4844	0.3275	0.1065	0.0766	0.00044	0.00421	0.00032
三级	0.4746	0.3141	0.1139	0.0919	0.00037	0.00496	0.00033
二级	0.4558	0.3112	0.1239	0.1028	0.00032	0.00586	0.00025
一级	0.4482	0.3011	0.1334	0.1105	0.00047	0.00612	0.00026
特级	0.4335	0.2785	0.1495	0.1286	0.00045	0.00912	0.00030

2.2 不同质量酒样的鉴别

2.2.1 聚类分析 对酒样中 29 种挥发性物质的定量结果进行归一化,绘制聚类热图,以显示不同质量酒样中各挥发性物质含量的差异及聚类过程。由图 1 可知,随着酒样质量的提高,挥发性物质的总量呈升高趋势,即质量越好挥发性物质总量越高,不同质量酒样被明显区分开。聚类结果表明,三级和四级酒样为一类,一级酒样与特级酒样为一类,二级酒样单独为一类,且更靠近三级及四级酒样,说明二级以下酒样中挥发性物质较相近,与二级以上酒样中挥发性物质差异较大。

2.2.2 PCA PCA 是一种常用的多元分析方法,是一种降维工具^[13],可将多个变量指标归纳为少数几个综合指标以利于分析,用于初步探索数据内部结构和样品聚类^[27]。对 29 种挥发性风味成分含量进行 PCA,由表 4 可知,前 6 个主成分的累计贡献率为 74.699%,可代表大部分成分信息,代替

原来的 29 个挥发性物质进行分析,得到其主成分的特征值、方差贡献率及累计贡献率(表 4),主成分载荷矩阵及特征向量(表 5)。

由表 5 可建立 6 个主成分的线性回归方程,即:

$$PC1=0.101X_1+0.159X_2+0.109X_3+0.198X_4+\dots\dots+0.265X_{27}-0.003X_{28}+0.241X_{29}$$

$$PC2=-0.029X_1+0.236X_2+0.109X_3+0.064X_4+\dots\dots-0.044X_{27}-0.003X_{28}+0.071X_{29}$$

$$PC3=-0.147X_1-0.188X_2+0.223X_3-0.300X_4+\dots\dots+0.031X_{27}-0.099X_{28}+0.277X_{29}$$

$$PC4=-0.515X_1-0.182X_2+0.180X_3+0.211X_4+\dots\dots+0.054X_{27}+0.013X_{28}+0.033X_{29}$$

$$PC5=0.084X_1-0.009X_2+0.178X_3-0.180X_4+\dots\dots+0.345X_{27}+0.123X_{28}+0.042X_{29}$$

$$PC6=-0.117X_1+0.038X_2-0.159X_3+0.028X_4+\dots\dots-0.030X_{27}-0.083X_{28}-0.245X_{29}$$

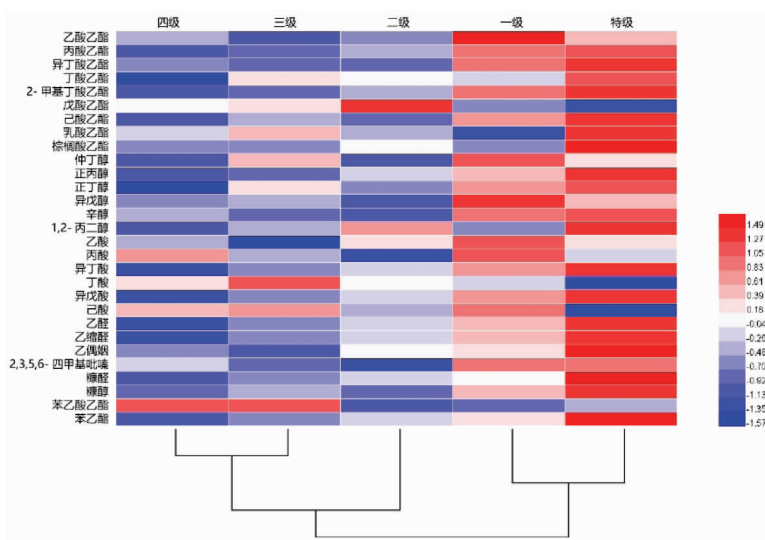


图 1 不同质量酒样聚类热图

Fig.1 Cluster heat maps of samples in different quality

表 4 主成分特征值及其贡献率

Table 4 Principal component eigenvalues and contribution rates

成分	特征值	方差贡献率%	累积贡献率%
1	7.709	26.581	26.581
2	4.887	16.853	43.435
3	4.271	14.726	58.161
4	1.988	6.856	65.017
5	1.557	5.369	70.386
6	1.251	4.313	74.699

以每个主成分所对应的特征值占所提取主成分总的特征值之和的比例作为权重, 计算主成分

综合得分模型^[28]: $F = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6} \times PC1 +$

$\frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6} \times PC2 + \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6}$

$\times PC3 + \frac{\alpha_4}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6} \times PC4 +$

$\frac{\alpha_5}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6} \times PC5 + \frac{\alpha_6}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6}$

$\times PC6$

式中, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ 分别代表第 1 主成分、第 2 主成分、第 3 主成分、第 4 主成分、第 5 主成

分、第 6 主成分的特征值。

根据上述主成分特征值可知:

$$F = 0.3559PC1 + 0.2256PC2 + 0.1972PC3 + 0.0918PC4 + 0.0719PC5 + 0.0577PC6$$

利用 PCA 构建鉴别模型, 找出鉴别不同质量酱香型白酒的客观评价方法。根据评价模型计算不同质量酒样主成分得分及综合得分。由表 6 可知, 综合得分与酒样质量呈正比, 即质量等级越高综合得分越高。说明建立的模型具有实际意义, 能够判别不同质量酱香型白酒酒样。

PCA 作为一种多元分析法, 还可运用于产品类型的判别^[28]。以不同质量酒样 PC1 为横坐标, PC5 为纵坐标作散点图(图 2)。由图 2 可知, 通过 PCA 模型将不同质量酱香型白酒明显区分为 3 类, 该结果与聚类分析的结果相对应。

2.3 不同质量酒样的关键差异物质

2.3.1 PLS-DA 模型检验结果 PLS-DA 是一种用于预测和描述建模的多元统计分析方法^[13]。采用 SIMCA 13.0 进行 PLS-DA, 找出不同质量酒样之间的差异物质。如图 3 所示, 由 R^2 和 Q^2 回归线可知, 通过置换检验得到的 R^2 和 Q^2 都小于模型原始值, 说明模型稳健^[29]。置换检验得到的 $R^2 = 0.0226, Q^2 = -0.0607, Q^2$ 于 Y 轴的截距是负值, 说明此模型没有过拟合现象^[29], 模型预测能力良好, 可用于后续确定差异物质。

表5 主成分载荷矩阵及特征向量

Table 5 Principal component load matrix and eigenvector

变量	编号	第1主成分		第2主成分		第3主成分		第4主成分		第5主成分		第6主成分	
		PC1		PC2		PC3		PC4		PC5		PC6	
		载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量
乙酸乙酯	X_1	0.280	0.101	-0.065	-0.029	-0.304	-0.147	-0.726	-0.515	0.105	0.084	-0.131	-0.117
丙酸乙酯	X_2	0.442	0.159	0.521	0.236	-0.389	-0.188	-0.256	-0.182	-0.011	-0.009	0.042	0.038
异丁酸乙酯	X_3	0.303	0.109	0.241	0.109	0.461	0.223	0.254	0.180	0.222	0.178	-0.178	-0.159
丁酸乙酯	X_4	0.551	0.198	0.142	0.064	-0.620	-0.300	0.297	0.211	-0.225	-0.180	0.031	0.028
2-甲基丁酸乙酯	X_5	0.619	0.223	0.428	0.194	-0.093	-0.045	-0.336	-0.238	-0.056	-0.045	0.105	0.094
戊酸乙酯	X_6	0.348	0.125	-0.182	-0.082	0.150	0.073	0.305	0.216	-0.527	-0.422	-0.034	-0.030
己酸乙酯	X_7	0.401	0.144	0.152	0.069	-0.562	-0.272	0.212	0.150	-0.320	-0.256	0.118	0.106
乳酸乙酯	X_8	0.190	0.068	-0.451	-0.204	0.552	0.267	0.378	0.268	-0.012	-0.010	0.332	0.297
棕榈酸乙酯	X_9	0.443	0.160	-0.349	-0.158	0.362	0.175	0.002	0.001	-0.247	-0.198	0.542	0.485
仲丁醇	X_{10}	0.484	0.174	-0.105	-0.047	-0.705	-0.341	0.095	0.067	0.190	0.152	-0.048	-0.043
正丙醇	X_{11}	0.829	0.299	-0.137	-0.062	-0.013	-0.006	0.184	0.130	0.100	0.080	0.266	0.238
正丁醇	X_{12}	0.725	0.261	-0.046	-0.021	-0.147	-0.071	0.367	0.260	0.091	0.073	-0.021	-0.019
异戊醇	X_{13}	0.527	0.190	-0.597	-0.270	-0.347	-0.168	0.196	0.139	0.154	0.123	-0.111	-0.099
辛醇	X_{14}	0.058	0.021	0.307	0.139	0.631	0.305	0.315	0.223	0.042	0.034	-0.400	-0.358
1,2-丙二醇	X_{15}	0.617	0.222	-0.123	-0.056	-0.201	-0.097	-0.026	-0.018	-0.093	-0.075	-0.114	-0.102
乙酸	X_{16}	0.127	0.046	0.086	0.039	0.558	0.270	-0.491	-0.348	-0.486	-0.389	0.011	0.010
丙酸	X_{17}	-0.164	-0.059	0.877	0.397	-0.202	-0.098	-0.079	-0.056	0.120	0.096	0.131	0.117
异丁酸	X_{18}	0.611	0.220	0.644	0.291	0.380	0.184	0.016	0.011	0.023	0.018	-0.070	-0.063
丁酸	X_{19}	-0.059	-0.021	0.809	0.366	-0.362	-0.175	0.249	0.177	-0.052	-0.042	0.133	0.119
异戊酸	X_{20}	0.737	0.265	0.502	0.227	0.367	0.178	-0.069	-0.049	0.041	0.033	-0.114	-0.102
己酸	X_{21}	-0.064	-0.023	0.803	0.363	-0.327	-0.158	0.267	0.189	-0.146	-0.117	-0.098	-0.088
乙醛	X_{22}	0.824	0.297	-0.295	-0.133	0.025	0.012	-0.193	-0.137	-0.165	-0.132	-0.200	-0.179
乙缩醛	X_{23}	0.840	0.303	-0.281	-0.127	0.051	0.025	-0.171	-0.121	-0.125	-0.100	-0.213	-0.190
乙偶姻	X_{24}	0.088	0.032	0.463	0.209	0.509	0.246	-0.044	-0.031	0.451	0.361	0.395	0.353
2,3,5,6-四甲基吡嗪	X_{25}	0.301	0.108	-0.492	-0.223	-0.249	-0.120	-0.166	-0.118	0.421	0.337	0.090	0.080
糠醛	X_{26}	0.769	0.277	0.267	0.121	0.055	0.027	-0.207	-0.147	-0.035	-0.028	0.337	0.301
糠醇	X_{27}	0.736	0.265	-0.097	-0.044	0.064	0.031	0.076	0.054	0.430	0.345	-0.034	-0.030
苯乙酸乙酯	X_{28}	-0.008	-0.003	-0.006	-0.003	-0.205	-0.099	0.018	0.013	0.154	0.123	-0.093	-0.083
苯乙醇	X_{29}	0.669	0.241	0.158	0.071	0.572	0.277	0.046	0.033	0.052	0.042	-0.274	-0.245

表6 不同质量酒样主成分得分及综合得分

Table 6 Principal component score and comprehensive score of samples in different quality

质量等级	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	综合得分 F
四级	-1.17	-0.24	-0.18	-0.11	-0.06	0.02	-0.52
三级	0.16	0.03	-0.21	0.75	-0.03	-0.33	0.07
二级	0.45	0.04	0.42	0.02	-0.34	-0.04	0.23
一级	1.82	0.58	0.14	-0.30	0.44	-0.56	0.78
特级	3.91	0.56	0.70	-0.60	0.28	0.76	1.67

2.3.2 变量权重重要性排序(Variable importance for the projection, VIP) 分析 用VIP可以量化PLS-DA中每个变量对样品分类的贡献, VIP>1可认为该变量为该判别模型的关键变量,且VIP值越大,该物质在判别过程中的贡献越大^[30]。由图5可判断每个物质对酒样分类的贡献大小, VIP>1的挥发性物质为差异贡献物质, 即正丁醇 (VIP=

1.72597)、异戊酸 (VIP=1.62707)、糠醛 (VIP=1.56644)、乙缩醛 (VIP=1.32515)、2-甲基丁酸乙酯 (VIP=1.30311)、异丁酸 (VIP=1.29027)、乙醛 (VIP=1.29007)、苯乙醇 (VIP=1.25216)、正丙醇 (VIP=1.15065)、1,2-丙二醇 (VIP=1.1261)、棕榈酸乙酯 (VIP=1.10403)、丁酸乙酯 (VIP=1.08735)、糠醇 (VIP=1.06983)。

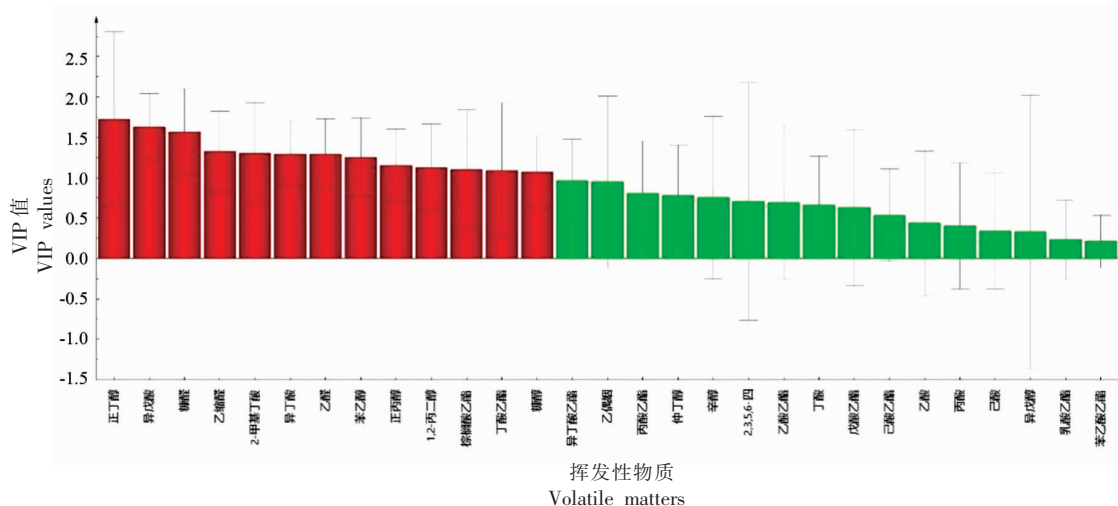


图5 不同质量酒样VIP图

Fig.5 VIP analysis of samples in different quality

2.3.3 关键差异物质 综合 OAV 分析、PLS-DA 载荷图及VIP分析结果可知,不同质量酒样差异贡献物质主要包括丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、棕榈酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、正丁醇、1,2-丙二醇、丙酸、异戊酸、异丁酸、乙醛、乙缩醛、乙偶姻、糠醛、糠醇、2,3,5,6-四甲基吡嗪、苯乙酸乙酯、苯乙醇 18 个挥发性风味物质。

采用 SPSS 26.0 对这 18 个差异贡献物质进行单因素方差分析,以 P 值小于 0.01 表示具有极显著差异的物质。最终确定 12 个关键差异物质,即 2-甲基丁酸乙酯、棕榈酸乙酯、正丁醇、正丙醇、1,2-丙二醇、异戊酸、异丁酸、乙缩醛、乙醛、糠醛、糠醇、苯乙醇。

2.4 不同级别酱香型白酒鉴别模型验证结果

在相同条件下分别对 3 个企业提供的不同级别酱香型白酒进行定量。采用已构建的鉴别模型(2.2.2)计算各酒样的综合得分 F 并对其排名,对鉴别模型进行验证。由表 7 可知,3 组不同级别酱香型白酒的综合得分 F 均为高端酒样最高,中端次之,低端最低。3 组高端酒样的综合得分 F 均大于 1.00,结合表 6 可判断其品质应与模型中一级以上酒样类似;3 组中端酒样的综合得分从 -0.13 至 0.46,与模型中中等质量酒样匹配,而 3 组低端酒样的综合得分均低于 -1.00,由此可判断其品质与模型中四级酒样接近。本研究构建的鉴别模型可有效识别不同级别酱香型白酒,具有实际应用意义。

表 7 不同级别酱香型白酒综合得分

Table 7 Comprehensive score of different grades of Maotai-flavor liquor

不同级别 酱香白酒	WY			WZ			GW		
	高端酒	中端酒	低端酒	高端酒	中端酒	低端酒	高端酒	中端酒	低端酒
F	1.27	0.46	-1.73	1.87	-0.13	-1.74	1.07	0.26	-1.33

注:WY, WZ, GW 分别代表提供酒样的 3 个企业。

3 结论

将酒样按不同质量分为5类,采用直接进样法结合GC-MS和GC对100个酒样进行定性、定量分析,共检出29种挥发性物质,包括9种酯类,6种醇类,6种酸类,3种醛酮类,1种吡嗪类,2种呋喃类以及2种芳香族化合物。其中酯类含量最高,约占总量的50%,其OAV均大于1,是果香、花香和甜味的主要来源^[9],然而,除2-甲基丁酸乙酯外,各级质量酒样中其余酯类物质OAV变化不大。酸类的含量仅次于酯类,在酱香型白酒香气形成中发挥重要作用。酯类和酸类物质OAV值变化不明显,只有正丙醇、正丁醇、丙酸、异戊酸在不同质量酒样中的OAV存在一定差异。乙醛和乙缩醛对酱香白酒整体香气形成贡献明显,且OAV值随质量的提升呈明显升高趋势。相反,吡嗪类、呋喃类以及芳香族化合物含量较低且阈值偏高,且其OAV值在不同质量酒样中基本没有变化,对整体香气形成和差异形成均无明显贡献。

采用多元统计分析酒样中挥发性物质,聚类分析和主成分分析均可将不同质量酱香型白酒明显区分为3类。利用主成分分析构建不同质量酱香型白酒鉴别模型,选择3组不同级别酒样进行验证,结果表明,鉴别模型均能很好地识别不同级别酱香型白酒。利用PLS-DA分析及单因素方差分析最终确定5类不同质量酱香型白酒间的12个关键差异物质,即2-甲基丁酸乙酯、棕榈酸乙酯、正丁醇、正丙醇、1,2-丙二醇、异戊酸、异丁酸、乙缩醛、乙醛、糠醛、糠醇、苯乙醇。正是这些物质造成不同质量酱香型白酒间的差异。

采用气相色谱结合化学计量学方法能够区分不同的质量酒样,并筛选出其中的关键差异物质。此方法比传统的感官鉴定更加客观。虽不能完全替代感官品评方法,但可将鉴别模型与感官分析相结合,用于不同质量酱香型白酒的鉴别,从而提供一种更高效、准确的鉴别方法,提高鉴别结果的可信度。本模型的后续研究可延伸到不同产区的酱香型白酒品质鉴定及验证,以确认其是否具有严格意义的普适性。

参 考 文 献

- [1] WANG M Y, YANG J G, ZHAO Q S, et al. Research progress on flavor compounds and microorganisms of Maotai flavor baijiu[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(1): 6-18.
- [2] NIU Y W, YAO Z M, XIAO Q, et al. Characterization of the key aroma compounds in different light aroma type Chinese liquors by GC-olfactometry, GC-FPD, quantitative measurements, and aroma recombination[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 204-215.
- [3] LIU H L, SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of baijiu[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(22): 5425-5432.
- [4] ZHENG X W, HAN B Z. Baijiu, Chinese liquor: history, classification and manufacture[J]. *Journal of Ethnic Foods*, 2016, 3(1): 19-25.
- [5] 鲁祥凯, 杨彪, 樊保民, 等. 白酒地域特征鉴别技术进展[J/OL]. *食品科学*, 2020, 1-10[2021-05-20]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201228.1608.024.html>.
LU X K, YANG B, FAN B M, et al. Advances in geographical characteristics identification of baijiu[J/OL]. *Food Science*, 2020, 1-10 [2021-05-20]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201228.1608.024.html>.
- [6] 王励英, 史晓梅, 钱承敬. 白酒风味特征研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7212-7219.
WANG L Y, SHI X M, QIAN C J. Research progress of liquor flavor characteristics[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(21): 7212-7219.
- [7] 吴广黔, 曹文涛. 白酒品评技巧的心得体会[J]. *酿酒科技*, 2019(6): 78-81.
WU G Q, CAO W T. Experience of baijiu sensory evaluation[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2019(6): 78-81.
- [8] SONG X B, ZHU L, WANG X L, et al. Characterization of key aroma-active sulfur-containing compounds in Chinese Laobaigan Baijiu by gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with sulfur

- chemiluminescence detection [J]. *Food Chemistry*, 2019, 297: 124959.
- [9] FAN H Y, FAN W L, XU Y. Characterization of key odorants in Chinese chixiang aroma-type liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(14): 3660-3668.
- [10] 王川南, 吴天祥, 雷露. 不同轮次酱香型白酒中特征微量组分的研究[J]. *酿酒*, 2021, 48(1): 62-66.
WANG C N, WU T X, LEI L. Study on characteristic trace components in different rounds of sauce-flavor liquor[J]. *Liquor Making*, 2021, 48(1): 62-66.
- [11] 朱玲, 蔡尽忠, 刘奔. 气相-离子迁移谱法对三种不同香型白酒的风味分析[J]. *广东化工*, 2020, 47(5): 53-55.
ZHU L, CAI J Z, LIU B. Flavor analysis of three different flavor types of liquors using gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(5): 53-55.
- [12] 陈晓梅. 三种不同年份茅台酒香气成分研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2017: 35-43.
CHEN X M. Study of aroma compounds in three Chinese Moutai liquors of different ages[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2017: 35-43.
- [13] ZHANG J, TIAN Z Q, MA Y Q, et al. Origin identification of the sauce-flavor Chinese Baijiu by organic acids, trace elements, and the stable carbon isotope ratio [J]. *Journal of Food Quality*, 2019, 2019: 7525201.
- [14] 钱冲, 廖永红, 刘明艳, 等. 不同香型白酒的聚类分析和主成分分析[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(2): 243-255.
QIAN C, LIAO Y H, LIU M Y, et al. Cluster analysis and principal components analysis of different flavor types of liquor[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(2): 243-255.
- [15] 唐平, 卢君, 毕荣宇, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒风味化合物分析[J/OL]. *食品科学*, 2020, 1-12[2021-05-20]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200722.1522.186.html>.
TANG P, LU J, BI R Y, et al. Analysis of flavor compounds of Maotai-flavor baijiu in different regions of Chishui-river basin[J/OL]. *Food Science*, 2020: 1-12. [2021-05-20]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200722.1522.186.html>.
- [16] 范文来, 徐岩. 白酒 79 个风味化合物嗅觉阈值测定[J]. *酿酒*, 2011, 38(4): 80-84.
FAN W L, XU Y. Determination of odor thresholds of volatile aroma compounds in baijiu by a forced-choice ascending concentration series method of limits[J]. *Liquor Making*, 2011, 38(4): 80-84.
- [17] 唐平, 山其木格, 王丽, 等. 白酒风味化学研究方法及其酱香型白酒风味化学研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(17): 315-324.
TANG P, SHAN Q M G, WANG L, et al. Studies on flavor chemistry of baijiu and research progress on flavor chemistry of Maotai flavor Baijiu[J]. *Food Science*, 2020, 41(17): 315-324.
- [18] NIU Y W, YAO Z M, XIAO Z B, et al. Sensory evaluation of the synergism among ester odorants in light aroma-type liquor by odor threshold, aroma intensity and flash GC electronic nose[J]. *Food Research International*, 2018, 113: 102-114.
- [19] NIU Y W, YAO Z M, XIAO Z B, et al. Characterization of perceptual interactions among ester aroma compounds found in Chinese Moutai Baijiu by gas chromatography-olfactometry, odor Intensity, olfactory threshold and odor activity value [J]. *Food Research International*, 2020, 131: 108986.
- [20] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 768-769.
SHEN Y F. *Liquor production technology*[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998: 768-769.
- [21] 马宇. 基于风味组学策略研究酱香型白酒关键成分及其呈香呈味特性[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019: 22.
MA Y. The key components of Maotai-flavor liquor and their aroma and taste characteristics were studied based on flavor omics strategy [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019: 22.
- [22] 李先贵, 陈剑波, 王莉, 等. 酱香型白酒中有机酸的分析[J]. *酿酒科技*, 2019(6): 105-107, 111.
LI X G, CHEN J B, WANG L, et al. Analysis of organic acids in Jiangxiang Baijiu[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2019(6): 105-107, 111.
- [23] 曹玉发, 孙怡辰, 魏轩, 等. 3 个年份浓香型白酒香气成分比较研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 769-779.
CAO Y F, SUN Y C, WEI X, et al. Investigation

- on the aroma compounds of strong-aroma-type Baijiu in 3 different aging years[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(2): 769-779.
- [24] 龙四红, 廖妍俨, 孙棣, 等. 高效液相色谱法快速测定白酒中 8 种吡嗪类化合物[J]. *中国酿造*, 2021, 40(1): 176-182.
- LONG S H, LIAO Y Y, SUN D, et al. Rapid determination of 8 pyrazine compounds in Baijiu by HPLC[J]. *China Brewing*, 2021, 40(1): 176-182.
- [25] WANG X X, FAN W L, XU Y. Comparison on aroma compounds in Chinese soy sauce and strong aroma type liquors by gas chromatography-olfactometry, chemical quantitative and odor activity values analysis[J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 239(5): 813-825.
- [26] FAN W L, QIAN M C. Characterization of aroma compounds of chinese 'Wuliangye' and 'Jiannanchun' liquors by aroma extract dilution analysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(7): 2675-2704.
- [27] LUKAS V, ONDREJ L, JANA H, et al. The use of high performance liquid chromatography - quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 685(1): 45-51.
- [28] 陆伦维, 钟敏, 冯小兵, 等. 基于主成分分析判别不同等级酱香型白酒的研究[J]. *酿酒科技*, 2020(2): 17-21, 28.
- LU L W, ZHONG M, FENG X B, et al. Discriminating different grades of Jiangxiang Baijiu based on principal component analysis[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2020(2): 17-21, 28.
- [29] 徐春晖, 王远兴. 基于 GC-MS 结合化学计量学方法鉴别 3 种江西名茶[J]. *食品科学*, 2020, 41(20): 141-150.
- XU C H, WANG Y X. Discrimination of three famous teas in Jiangxi using gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics [J]. *Food Science*, 2020, 41(20): 141-150.
- [30] 孙细珍, 张帆, 杜佳炜, 等. 基于毛细管气相色谱法和主成分分析的白酒真假酒判别分析[J]. *酿酒*, 2021, 48(1): 42-50.
- SUN X Z, ZHANG F, DU J W, et al. Discriminant analysis for Chinese spirits authenticity based on capillary gas chromatography and principal component analysis [J]. *Liquor Making*, 2021, 48(1): 42-50.

Difference Analysis of Volatile Matter in Different Quality Maotai-Flavor Liquor

Zhang Xiaojie, Qiu Shuyi, Wang Xiaodan, Zeng Qingjun, He Huan, Zhou Hongxiang*
(College of Brewing and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract GC and GC/MS were used to analyze the volatile substances in 100 Maotai-flavor liquor samples with 5 qualities from a liquor company. Combined with odor active values and chemometrics, the identification model was established and the key difference substances were found. The results showed that a total of 29 volatile components were detected by direct injection method, among which 21 compounds contributed to the formation of Maotai-flavor liquor aroma. Clustering heat map can intuitively show the content differences of volatile components and the clustering process in wine samples of different quality. Principal components analysis was used to construct the identification model, and the results were consistent with the cluster heat map analysis. Partial least squares discriminant analysis was used to identify 12 key differential components in five different qualities, including ethyl 2-methylbutyrate, ethyl hexadecanoate, 1-butanol, 1-propanol, 1, 2-propanediol, 3-methylbutanoic acid, 2-methylpropionic acid, acetal, acetaldehyde, furfural, furfuryl alcohol, phenylethanol. By substituting the quantitative analysis results of different grades of Maotai-flavor liquor from other three liquor companies into the established identification model, effective discrimination can be achieved.

Keywords Maotai-flavor liquor; gas chromatography; chemometrics; variation analysis; identification model